

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-283530  
(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl. B41C 3/06  
B81C 1/00

(21)Application number : 2001-093175 (71)Applicant : FUJIHIRA MASAMICHI  
DAINIPPON PRINTING CO LTD

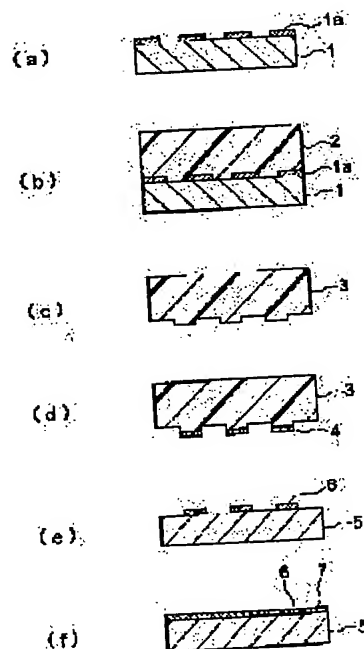
(22)Date of filing : 28.03.2001 (72)Inventor : FUJIHIRA MASAMICHI  
AKIBA UICHI  
OKUI HIROTAKA  
FUJII SHINTARO  
KURIHARA MASAOKI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING REPRODUCTION OF FINE PATTERN AND REPRODUCTION OF FINE PATTERN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for reproducing a fine pattern by which a contrasting fine reproduction of a molecular level can be easily manufactured, and the reproduction.

**SOLUTION:** This method for manufacturing a reproduction of a fine pattern comprises the steps to coat a printing plate with a projecting pattern formed on the surface using a resin, manufacture a stamp made of the resin obtained by releasing the resin from the printing plate, deposit a molecular ink obtained by dispersing a hydrophobic monomolecule on the stamp, form a fine pattern composed of a hydrophobic molecular layer on a substrate with the help of the stamp on which the molecular ink is deposited and soak the fine pattern into a hydrophilic molecular solution obtained by dispersing a hydrophilic molecule on a surrounding substrate face of the fine pattern so that the fine pattern is chemically modified. In this method, a solution in which the hydrophilic monomolecule having a smaller chain length than that of the hydrophobic monomolecule contained in the molecular ink is dispersed, is used as the hydrophilic molecular solution.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-283530  
(P2002-283530A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

B 4 1 C 3/06

B 4 1 C 3/06

2 H 0 8 4

B 8 1 C 1/00

B 8 1 C 1/00

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-93175(P2001-93175)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)

(71) 出願人 000224606

藤平 正道

神奈川県川崎市麻生区下麻生1103-5

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 藤平 正道

神奈川県川崎市麻生区下麻生1103-5

(72) 発明者 秋葉 宇一

神奈川県秦野市鶴巻北1-1-9 藤和シ  
ティーコープ802号

(74) 代理人 100096600

弁理士 土井 育郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン複製物の作製方法及び微細パターン複製物

(57) 【要約】

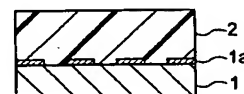
【課題】 コントラストのある分子レベルの微細な複製物を簡単に作製することができる微細パターンの複製方法及び複製物を提供する。

【解決手段】 表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性単分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性分子溶液として分子インク中の疎水性単分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性単分子が分散された溶液を用いる。

(a)



(b)



(c)



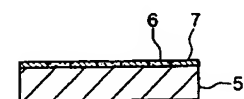
(d)



(e)



(f)



(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性分子溶液として分子インク中の疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性分子が分散された溶液を用いることを特徴とする微細パターン複製物の作製方法。

【請求項2】 表面に凸状パターンを有する版はシリコン又は石英の表面或いはシリコン又は石英の上に金属或いは金属酸化物を積層してなる積層体の表面にフォトリソグラフィ、電子ビームリソグラフィ等の電離放射線リソグラフィまたはAFMリソグラフィにより凸状パターンを形成してなるものを用いることを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

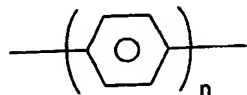
【請求項3】 版の上にポリジメチルシロキサンを流し、硬化させた後硬化したポリジメチルシロキサンを版から剥がし取ることにより判子を形成することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項4】 分子インクとして末端にSH基を有する分子、シランカップリング剤、またはカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸またはこれらの酸塩化物の何れかをエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを用いたことを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

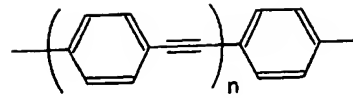
【請求項5】 分子インクとしてアルカンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{SH}$  のエタノール溶液を用いることを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項6】 分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される構造式を有し、その一方の端に位置するXは疎水基であり、もう一方の端に位置するYは基板と結合できる  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{COC l}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の製造方法。

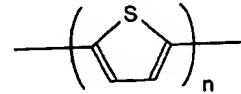
【化1】



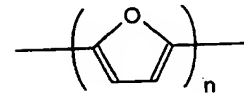
【化2】



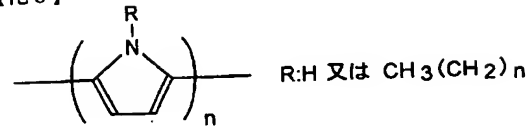
【化3】



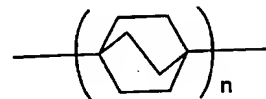
【化4】



【化5】



【化6】



【化7】



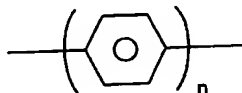
【請求項7】 親水性分子溶液として疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有し、親水基として燐酸基を有する分子、スルホン酸基を有する分子、アミノ基  $-\text{NH}_2$  を有する分子、水酸基  $-\text{OH}$  を有する分子、又はカルボン酸基を有する分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解した溶液を使用することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項8】 親水性分子溶液としてアルカンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{SH}$  の鎖長よりも短い鎖長を有する  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_y-\text{HS}$  のエタノール溶液を使用することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

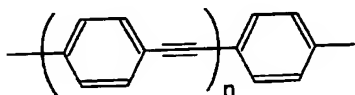
【請求項9】 親水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される構造式を有し、その一方の端に位置するXは親水基であり、もう一方の端に位置するYは基板と結合できる  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}$

C1,  $-\text{SO}_2\text{C1}$ ,  $-\text{PO}_2\text{C1}$ ,  $-\text{PO}_2\text{C1}_2$  等の基である分子エタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

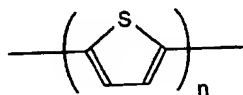
【化8】



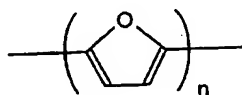
【化9】



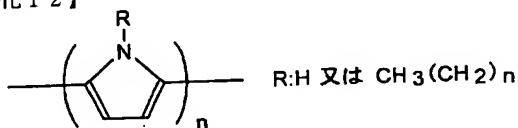
【化10】



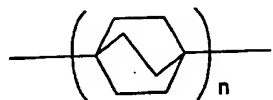
【化11】



【化12】



【化13】



【化14】



【請求項10】 分子インクあるいは親水性分子溶液中の分子が末端にSH基を有する分子で、基板の表面層が金、銀、銅であることを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項11】 分子インクあるいは親水性分子溶液中の分子が基板結合基としてシランカップリング剤か、またはカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、磷酸、またはこれらの酸塩化物を含み、基板の表面層がシリコン酸化物又は金属酸化物であることを特徴とする請求項1に

記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項12】 ウェットインキング法で判子に分子インクを付着させることを特徴とする請求項1乃至11の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項13】 コンタクトインキング法で判子に分子インクを付着させることを特徴とする請求項1乃至12の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項14】 微細パターンが異なる分子を含むインクを用いてなる2種類以上の転写層からなることを特徴とする請求項1乃至13の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項15】 分子インクあるいは親水性分子溶液が高分子からなることを特徴とする請求項1乃至14の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項16】 鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることを特徴とする請求項1乃至15の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項17】 疎水性分子を分散させてなる分子インクを用いて基板上にパターンニングしてなる疎水性分子の層からなる微細パターンを備え、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子の層を備える微細パターン複製物において、疎水性分子の鎖長よりも親水性分子の鎖長が短いことを特徴とする微細パターン複製物。

【請求項18】 分子インクあるいは親水性分子溶液が高分子からなることを特徴とする請求項17に記載の微細パターン複製物。

【請求項19】 鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることを特徴とする請求項17に記載の微細パターン複製物。

【請求項20】 表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、親水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に親水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子を分散させてなる疎水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記疎水性分子溶液として分子インク中の親水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する疎水性分子が分散された溶液を用いることを特徴とする微細パターン複製物の作製方法。

【請求項21】 表面に凸状パターンを有する版はシリコン又は石英の表面或いはシリコン又は石英の上に金属或いは金属酸化物を積層してなる積層体の表面にフォトリソグラフィー、電子ビームリソグラフィー等の電離放射線リソグラフィーまたはAFMリソグラフィーにより凸状パターンを形成してなるものを用いることを特徴とする請求項20に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 22】 版の上にポリジメチルシロキサンを流し、硬化させた後硬化したポリジメチルシロキサンを版から剥がし取ることにより判子を形成することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

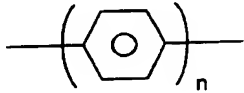
【請求項 23】 分子インクとして、親水基として燐酸基を有する分子、スルホン酸基を有する分子、アミノ基  $-NH_2$  を有する分子、水酸基  $-OH$  を有する分子、又はカルボン酸基を有する分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解した溶液を使用すること

を特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

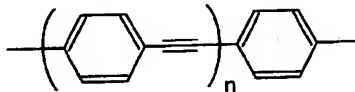
【請求項 24】 分子インクとして  $COOH(CH_2)_y-HS$  のエタノール溶液を使用することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 25】 分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は親水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の製造方法。

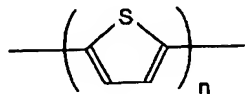
【化 15】



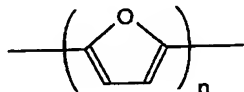
【化 16】



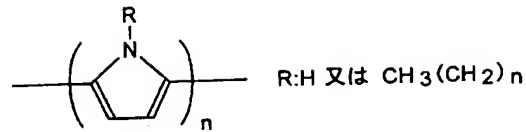
【化 17】



【化 18】

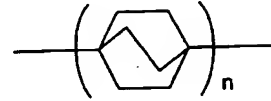


【化 19】

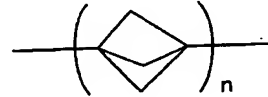


$R: H$  又は  $CH_3(CH_2)_n$

【化 20】



【化 21】

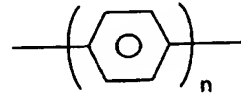


【請求項 26】 疎水性分子溶液として末端に  $SH$  基を有する分子、シランカップリング剤、またはカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸またはこれらの酸塩化物の何れかをエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを用いたことを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

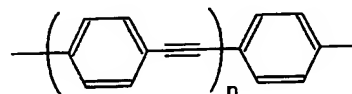
【請求項 27】 疎水性分子溶液としてアルカンチオール  $CH_3(CH_2)_xSH$  のエタノール溶液を用いることを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 28】 疎水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は疎水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の製造方法。

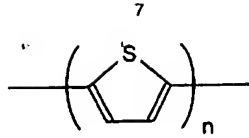
【化 22】



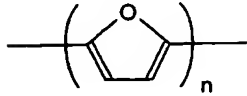
【化 23】



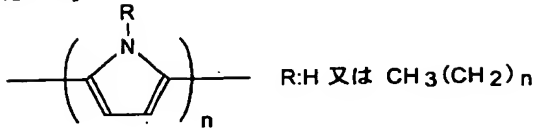
【化 24】



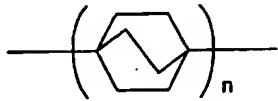
【化 2 5】



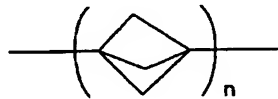
【化 2 6】



【化 2 7】



【化 2 8】



【請求項 2 9】 分子インク中の分子あるいは疎水性分子溶液中の分子が末端に SH 基を有する分子で、基板の表面層が金、銀、銅であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の微細パターン複製の物の作製方法。

【請求項 3 0】 分子インクあるいは疎水性分子溶液中の分子が基板結合基としてシランカップリング剤か、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、リン酸、またはこれらの酸塩化物を含み、基板の表面層がシリコン酸化物又は金属酸化物であることを特徴とする請求項 2 0 に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 1】 ウェットインキング法で判子に分子インクを付着させることを特徴とする請求項 2 0 乃至 2 4 の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 2】 コンタクトインキング法で判子に分子インクを付着させることを特徴とする請求項 2 0 乃至 2 5 の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 3】 微細パターンが異なる分子を含むインクを用いてなる 2 種類以上の転写層からなることを特徴とする請求項 2 0 乃至 2 6 の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 4】 分子インクあるいは疎水性分子溶液が高分子からなることを特徴とする請求項 2 0 乃至 2 6 の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 5】 鎖長のより長い分子からなるパターン

部分から順次多色刷りすることを特徴とする請求項 2 0 乃至 2 8 の何れか一項に記載の微細パターン複製物の作製方法。

【請求項 3 6】 親水性分子を分散させてなる分子インクを用いて基板上にパターンニングしてなる親水性分子の層からなる微細パターンを備え、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子の層を備える微細パターン複製物において、親水性分子の鎖長よりも疎水性分子の鎖長が短いことを特徴とする微細パターン複製物。

【請求項 3 7】 分子インクあるいは疎水性分子溶液中の分子が高分子からなることを特徴とする請求項 3 0 に記載の微細パターン複製物。

【請求項 3 8】 鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることを特徴とする請求項 3 0 に記載の微細パターン複製物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種機能デバイス、DNAチップなどの製造工程での分子レベルのパターン複製を可能とする微細パターン複製方法及び微細パターン複製物に関する。

【0002】

【従来の技術】 分子化学の分野において、1982年に F. L. Carter によって分子素子という概念が提案され、それ以来、企業、大学、研究機関等においてこの分野の研究開発が活発に行われている。例えば、有機分子の 1 個 1 個に機能を与え、それらの有機分子の集合体を形成すれば、これまでの集積度とは比べものにならない程の超高密度の半導体素子の形成が可能となる。また、近年、DNA のゲノム解析等が盛んに研究されており、いわゆるバイオチップが注目を集めているが、これの開発にも応用が考えられる。

【0003】 一方、微細パターンの複製方法として従来より行われているフォトリソグラフィーは、1 枚毎に数工程を踏んで所望パターンの基板を複製する関係上、大量の複製品を短時間に製造するという面では限界があった。また、フォトリソグラフィーでは、露光、現像、エッチング等の複雑な工程を行うことから、細胞、DNA、酵素等の、耐熱性、機械耐性等に弱い材料を扱うには適していなかった。また、印刷法は大量の複製物の耐性を可能とするが、これまでは数百  $\mu\text{m}$  程度のパターンの複製が限界であり、微細パターンの複製には向いていなかった。

【0004】 本発明者は、如上の問題を鑑みて、先に、所定極性の分子を分散させてなる分子インクを基板上にパターンニングして第一の転写層を形成し、前記極性と一致又は不一致の分子を分散させてなる分子インクで第二の転写層を形成することからなる微細パターンの複製方法を発明した（特願 2000-151157）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の方法においては解像力を上げるために使用するインクの濃度を薄くしており、濃度の薄いインクで転写するため、第一の転写層の膜が欠陥を有し、第一の転写層の領域を完全に被覆していないため第二の転写層形成時に第二の転写層用のインクが既に形成した第一の転写層に入り込み汚染し、その結果第一層と第二層のコントラストが低下すると言う問題があった。

【0006】また第一の転写層形成時に欠陥を無くすようにインク濃度を高くすると、インクのにじみ、拡散が

【0007】本発明の目的はコントラストのある分子レベルの微細な複製物を簡単に作製することができる微細パターンの複製方法及び複製物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、上記の微細パターンの複製方法に関する課題を解決するもので、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性分子溶液として分子インク中の疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性分子が分散された溶液を用いることを特徴とする。

【0009】本発明の方法において、表面に凸状パターンを有する版はシリコン又は石英の表面或いはシリコン又は石英の上に金属或いは金属酸化物を積層してなる積層体の表面にフォトリソグラフィー、電子ビームリソグラフィー等の電離放射線リソグラフィーまたはAFMリソグラフィーにより凸状パターンを形成してなるものを用いることを特徴とする。

【0010】本発明の方法において、用いる判子は、版の上にポリジメチルシロキサンを流し、硬化させた後硬化したポリジメチルシロキサンを版から剥がし取ることにより判子を形成することができる。

【0011】本発明の方法において、基板として表面に金、銀、銅がコートされた基板を用いることができる。

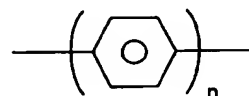
【0012】本発明の方法において、分子インクとして末端にSH基を有する分子、特にアルカンチオール $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{SH}$ 、シランカップリング剤、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸又はこれらの酸塩化物の何れかをエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを用いることができる。

【0013】本発明の方法において、分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有する $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-$ （下記の構造部分の何れかであらわされる構造

部分) $-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}$ （前記式中 $m, n \geq 0$ ）で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置するXは疎水基を有し、もう一方の端に位置するYは基板と結合できる $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{PO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{PO}_2\text{Cl}_2$ 等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することができる。

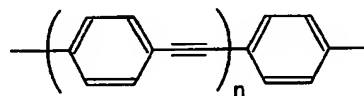
【0014】

【化29】



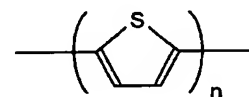
【0015】

【化30】



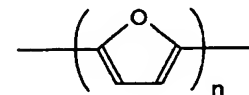
【0016】

【化31】



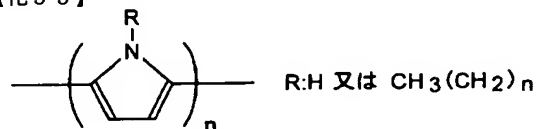
【0017】

【化32】



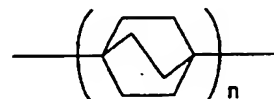
【0018】

【化33】



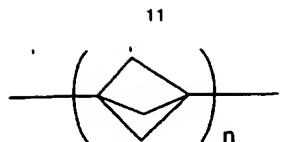
【0019】

【化34】



【0020】

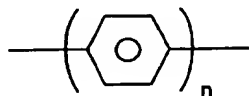
【化35】



【0021】本発明の方法において、親水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-(CH_2)_m-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は親水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することができる。

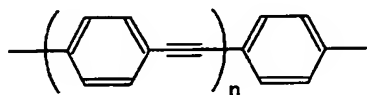
【0022】

【化36】



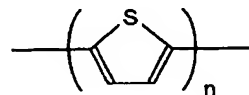
【0023】

【化37】



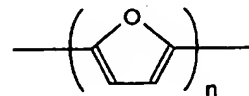
【0024】

【化38】



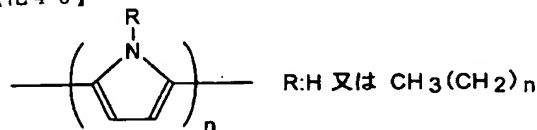
【0025】

【化39】



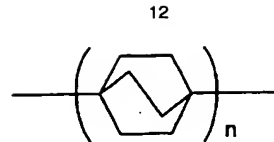
【0026】

【化40】



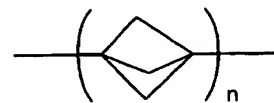
【0027】

【化41】



【0028】

【化42】



【0029】本発明の方法において、親水性分子溶液として親水基として燐酸基を有する分子、スルホン酸基を有する分子、アミノ基を有する分子、水酸基を有する分子、又はカルボン酸基を有する分子をエタノール等の有機溶媒に溶解した溶液を使用することができる。

【0030】本発明の方法において、親水性分子溶液として  $COOH-(CH_2)_y-HS$  のエタノール溶液を使用することができる。

【0031】本発明の方法において、ウェットインキング法又はコンタクトインキング法で判子に分子インクを付着させることができる。

【0032】本発明の方法において、微細パターンを異なる分子を含むインクを用いてなる2種類以上の転写層で形成することができる。

【0033】本発明において、分子インクあるいは疎水性分子溶液として高分子からなるものを使用できる。

【0034】本発明において、鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることができる。

【0035】請求項17に記載の発明は、上記の複製物に関する課題を解決するもので、疎水性の分子を分散させてなる分子インクを用いて基板上にパターンニングしてなる疎水性分子の層からなる微細パターンを備え、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子の層を備える微細パターン複製物において、疎水性分子の鎖長よりも親水性分子の鎖長が短いことを特徴とする。

【0036】請求項17に記載の発明において、分子インクとして高分子からなるものを用いることができる。

【0037】請求項17に記載の発明において、鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることができる。

【0038】本発明の方法によれば、疎水性の分子を分散させてなる分子インクを用いて基板上にパターンニングしてなる疎水性分子の層からなる微細パターン、所謂微細パターンの印刷部分を親水性分子の鎖長よりも長い鎖長を有する疎水性分子で構成するので、疎水性分子の層が欠陥部分を有し、前記疎水性分子層で被覆されていない基板面、即ち非印刷領域を親水性分子溶液に浸漬するときに前記欠陥部分に親水性分子が入り込んでも入り込んだ親水性分子は鎖長の長い疎水性分子で被覆される結果、微細パターン部分の疎水性は損なわれることなく、



13

親水性分子からなる非印刷部分との高いコントラストが得られる。

【0039】請求項20に記載の発明は、上記の微細パターンの複製方法に関する課題を解決するもので、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、親水性分子を分散させる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に親水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子を分散させる疎水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記疎水性分子溶液として分子インク中の親水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する疎水性分子が分散された溶液を用いることを特徴とする。

【0040】請求項20に記載の発明において、表面に凸状パターンを有する版はシリコン又は石英の表面或いはシリコン又は石英の上に金属或いは金属酸化物を積層してなる積層体の表面にフォトリソグラフィ、電子ビームリソグラフィ等の電離放射線リソグラフィまたはAFMリソグラフィにより凸状パターンを形成してなるものを用いることができる。

【0041】請求項20に記載の発明において、版の上にポリジメチルシロキサンを流し、硬化させた後硬化したポリジメチルシロキサンを版から剥がし取ることにより判子を形成することができる。

【0042】請求項20に記載の発明において、分子インクとして、親水基として燐酸基を有する分子、スルホン酸基を有する分子、アミノ基-NH<sub>2</sub>を有する分子、水酸基-OHを有する分子、又はカルボン酸基を有する分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒に溶解した溶液を使用することができる。

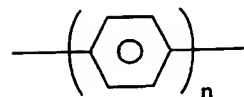
【0043】請求項20に記載の発明において、分子インクとして、COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-HSのエタノール溶液を使用することができる。

【0044】請求項20に記載の発明において、分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有するX-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-（下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分）-Y（前記式中m, n ≥ 0）で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置するXは親水基であり、もう一方の端に位置するYは基板と結合できる-SH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -COCl, -SO<sub>2</sub>Cl, -PO<sub>2</sub>Cl, -PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することができる。

【0045】

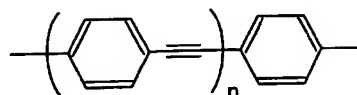
【化43】

14



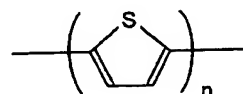
【0046】

【化44】



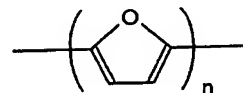
【0047】

【化45】



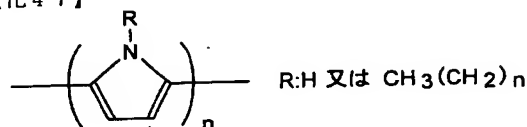
【0048】

【化46】



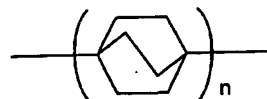
【0049】

【化47】



【0050】

【化48】



【0051】

【化49】



【0052】請求項20に記載の発明において、疎水性分子溶液として末端にSH基を有する分子、シランカップリング剤、またはカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸またはこれらの酸塩化物の何れかをエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを用いることができる。

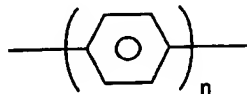
【0053】請求項20に記載の発明において、疎水性分子溶液としてアルカンチオールCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SHの

エタノール溶液を用いることができる。

【0054】請求項20に記載の発明において、疎水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は疎水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COC1, -SO_2C1, -PO_2C1, -PO_2C1_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することができる。

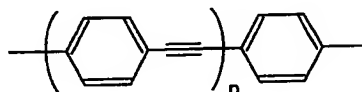
【0055】

【化50】



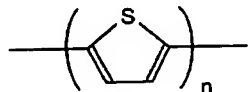
【0056】

【化51】



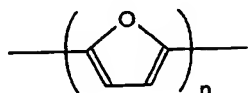
【0057】

【化52】



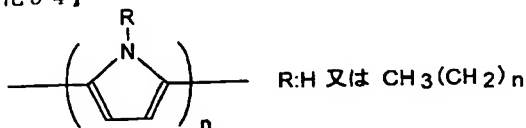
【0058】

【化53】



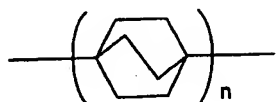
【0059】

【化54】



【0060】

【化55】



【0061】

【化56】



【0062】請求項20に記載の発明において、分子インクが末端に  $SH$  基を有する分子で、基板の表面層を金、銀、銅で構成することができる。

【0063】請求項20に記載の発明において、分子インクは基板結合基としてシランカップリング剤か、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸、またはこれらの酸塩化物を含み、基板の表面層がシリコン酸化物又は金属酸化物である。

【0064】請求項20に記載の発明において、ウェットインキング法で分子を付着させることができる。

【0065】請求項20に記載の発明において、コンタクトインキング法で判子に分子インクを付着させることができる。

20 【0066】請求項20に記載の発明において、微細パターンが異なる分子を含むインクを用いてなる2種類以上の転写層で構成することができる。

【0067】請求項20に記載の発明において、分子インクあるいは疎水性分子溶液は高分子からなるものを用いることができる。

【0068】請求項20に記載の発明において、鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることができる。

30 【0069】請求項30に記載の発明は、微細パターン複製物に関する課題を解決するもので、親水性分子を分散させてなる分子インクを用いて基板上にパターンニングしてなる親水性分子の層からなる微細パターンを備え、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子の層を備える微細パターン複製物において、親水性分子の鎖長よりも疎水性分子の鎖長が短いことを特徴とする。

【0070】請求項30に記載の発明において、分子インクが高分子からなるものとすることができる。

【0071】請求項30に記載の発明において、鎖長のより長い分子からなるパターン部分から順次多色刷りすることができる。

40 【0072】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0073】図1は本発明の微細パターン複製物の作製方法の工程図である。

【0074】先ず、図1(a)に示すように、表面に所望の段差の凸状パターンを有する版1を作製する。版1の材料としては、シリコン、石英、或いはそれらの上に金属或いは金属酸化物を積層したものが用いられる。そして、その上にリソグラフィーによりパターンニングした

レジスト 1a により凸状パターンを形成する。この凸状パターンの形成する段差は 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度が望ましい。

【0075】次に、図 1 (b) に示すように、版 1 の凸状パターンのある表面に樹脂 2 をコーティングした後、その樹脂 2 を剥がすことにより、図 1 (c) に示すように樹脂製判子 3 を作製する。判子 3 となる樹脂としては、ポリジメチルシロキサン樹脂 (PDMS) を用いるのが好ましく、この PDMS 樹脂をスピコート、或いは注型成形し、加熱処理して型を取ることで判子 3 を作製する。

【0076】次いで、図 1 (d) に示すように、疎水性分子を分散させてなる分子インクを判子 3 に付着させ、その判子 3 をガラス板等の表面に金をコートしてなる基板 5 の上に疎水性分子からなる微細パターン 6 を形成する。

【0077】分子インクとしては末端に SH 基を有する分子、特にアルカンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ 、シランカップリング剤の何れかをエタノール等の有機溶媒中に分散させたインクを用いることができる。ここで基板として上記のように金を表面にコートした基板を用いると、インク中に含まれる分子の自己組織化作用により解像力が向上する。

【0078】判子 3 に対する分子インク 4 の付着法としては、図 2 に示すように 2 種類の方法がある。図 2

(a) に示す方法は、判子 3 の上にインクを載せて全面にインク 4 を付けるウェットインキング法であり、図 2

(b) に示す方法は、インクを含浸させたフラットな PDMS 樹脂 8 を判子 3 に押し付けて判子 3 の先だけインク 4 を付けるコンタクトインキング法である。ウェットインキング法よりコンタクトインキング法のほうがインクの拡散を低減できるので解像力に関しては優れている。

【0079】基板 5 上に微細パターン 6 を形成した後、図 1 (f) に示すように、微細パターン 6 で被覆されていない基板面にインク 4 に含まれる疎水性分子よりも鎖長の短い親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬して化学修飾を施す。ここにおいて親水性分子溶液として燐酸基を有する分子、スルホン酸基を有する分子、アミノ基を有する分子、水酸基を有する分子、又はカーボン酸基を有する分子を含む溶液、特に  $\text{HS}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$  のエタノール溶液を使用することができる。これによって疎水性の微細パターン形成領域の周囲に親水性領域が形成され、パターンの周囲の領域に対して高いコントラストを有する微細パターンが形成される。

【0080】図 3 は疎水性分子と親水性分子の鎖長の相違による効果を説明する図である。図 3 (a) に示すように金コート 11 面上に不十分に金コート面 11 を被覆するように  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  を用いて空隙 11 を有す

る微細パターンを形成する。その後に微細パターンの周囲の金コート面に  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  のアルキル鎖長よりも長いアルキル鎖長を有する  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{15}\text{HS}$  に浸漬することによる化学修飾を施すと図 3 (b) に示すように微細パターンの空隙 11 にも  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$  が入り込む。そして  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$  は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  よりも長いので  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  分子の間から突き出し  $\text{COOH}$  基が突き出すので微細パターンも親水性に化学修飾される結果微細パターンとその周囲のコントラストが低下する。これに対し図 3

(c) に示すように  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  のアルキル鎖長よりも短いアルキル鎖長を有する  $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  に浸漬することによる化学修飾を施すと図 3 (d) に示すように  $\text{COOH}$  基が長い  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  に被覆されるので微細パターンとその周囲のコントラストが低下することはない。

【0081】図 4 は化学修飾された AFM (原子間力顕微鏡) チップ (金コートした AFM チップの表面に 1 m MK 1-エICOSANチオールで化学修飾したもの) を用いて化学力顕微鏡により AFM チップと微細パターンを有するサンプルとの間の付着力を水中で測定した結果のヒストグラムを示し横軸は付着力を示し縦軸は度数を示す。

【0082】図 4 (a) は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  を用いて微細パターンを形成し微細パターンの周囲の基板面に  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{15}\text{HS}$  を用いて化学修飾を施した場合の付着力のヒストグラムを示す。2 つの山が接近しており微細パターンの領域とその周囲の領域のコントラストが低いことが分かる。

【0083】図 4 (b) は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  を用いて微細パターンを形成し微細パターンの周囲の基板面に  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{HS}$  を用いて化学修飾を施した場合の付着力のヒストグラムを示す。2 つの山が図 4 (a) の場合に比べて広がっており微細パターンの領域とその周囲の領域のコントラストがややでていることがわかる。

【0084】図 4 (c) は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  を用いて微細パターンを形成し微細パターンの周囲の基板面に  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{HS}$  を用いて化学修飾を施した場合の付着力のヒストグラムを示す。2 つの山が大きく離れており微細パターンの領域とその周囲の領域のコントラストがはっきりとでていることがわかる。

【0085】以上述べたように、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性

分子溶液として分子インク中の疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性分子が分散された溶液を用いる代わりに、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、親水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に親水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子を分散させてなる疎水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記疎水性分子溶液として分子インク中の親水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する疎水性分子が分散された溶液を用いて微細パターン複製物を作製してもよい。

【0086】（実施例）先ず、石英板の表面にスパッタリングでクロムの薄膜を形成し、その石英板に被着したクロム薄膜の上に厚さ4000Åのレジストパターンを形成し、表面に段差のある判を作製した。そしてこの版のレジストパターンを設けた面にPDMS樹脂をスピンコート或いは注型成形し、65℃で4時間加熱処理を行った後、硬化したPDMS樹脂から版を引き剥がして判子を作った。次いでその判子に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{SH}$ のエタノール溶液からなる分子インクをコンタクトインキング法で付着させた。

【0087】一方、ガラス板に蒸着により金の蒸着層を形成してなる基板を準備し、この基板の表面層に分子インクの付着した判子を押し当てることにより分子インクを基板上に移行させることで微小パターンを形成した。

【0088】次に、微小パターンの周囲の基板面に $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{HS}$ のエタノール溶液を用いて化学修飾を施し、複製物を作製した。

【0089】図5は前記複製物を化学力顕微鏡で観察した象を示す。同図においてAとBはそれぞれ疎水性領域と親水性領域を示す。

【0090】（比較例）実施例と同様に、但し $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{SH}$ のエタノール溶液からなる分子インクの代わりに $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$ のエタノール溶液からなる分子インクを用いて微細パターンを形成し、 $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{HS}$ のエタノール溶液の代わりに $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{SH}$ を用いて微小パターンの周囲の基板面に化学修飾を施して複製物の作製を行った。しかし微小パターンとその周囲の基板面とのコントラストがないためにパターンのは解像はできなかった。

【0091】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明は、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細

パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性分子溶液として分子インク中の疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性分子が分散された溶液を用いたので、コントラストのある微小パターンを有する複製物を簡単に作製することができる。

【0092】また、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、疎水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に疎水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に親水性分子を分散させてなる親水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記親水性分子溶液として分子インク中の疎水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する親水性分子が分散された溶液を用いる代わりに、表面に凸状パターンを有する版に樹脂をコーティングし、その樹脂を前記版から剥離することにより前記樹脂からなる判子を作製し、親水性分子を分散させてなる分子インクを前記判子に付着させ、その分子インクの付着した判子を用いて基板上に親水性分子の層からなる微細パターンを形成し、前記微細パターンの周囲の基板面に疎水性分子を分散させてなる疎水性分子溶液に浸漬することにより化学修飾を施す微細パターン複製物の作製方法において、前記疎水性分子溶液として分子インク中の親水性分子の鎖長よりも短い鎖長を有する疎水性分子が分散された溶液を用いることによって同様にコントラストのある微小パターンを有する複製物を簡単に作製することができる。

【0093】また微小パターン形成時に欠陥を無くすようにインク濃度を高くする必要がないので、インクのにじみ、拡散による解像力の低下を回避することができる。

【0094】本発明の複製物はその表面性質の異なる組み合わせを利用して、特定の分子を結合させたり、酸素、細胞、DNAの固定化等の用途に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】基板上に転写層と第2の転写層の両者が並んだ複製パターンを形成する手順を示す工程図である。

【図2】判子に対する分子インクの付着法の説明図である。

【図3】疎水性分子と親水性分子の鎖長の相違による効果を説明する図である。

【図4】化学修飾されたAFMチップを用いて化学力顕微鏡によりAFMチップと微細パターンを有するサンプルとの間の付着力を水中で測定した結果のヒストグラム

21

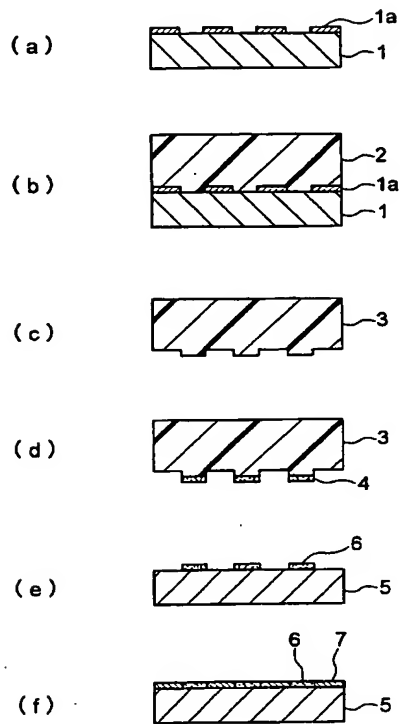
を示す。

【図5】実施例で形成した複製パターンを化学力顕微鏡で観察した像を示す。

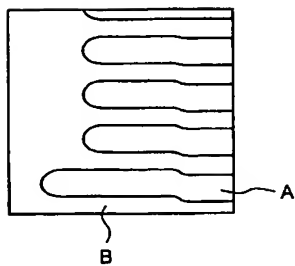
【符号の説明】

- 1 版  
1a レジスト  
2 樹脂

【図1】



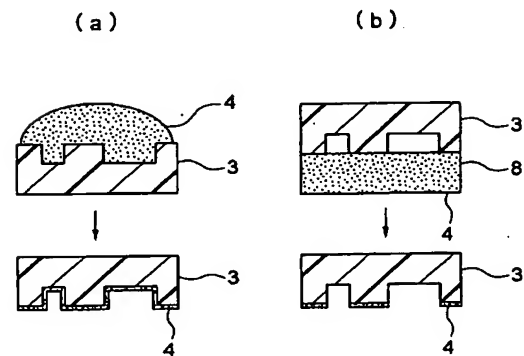
【図5】



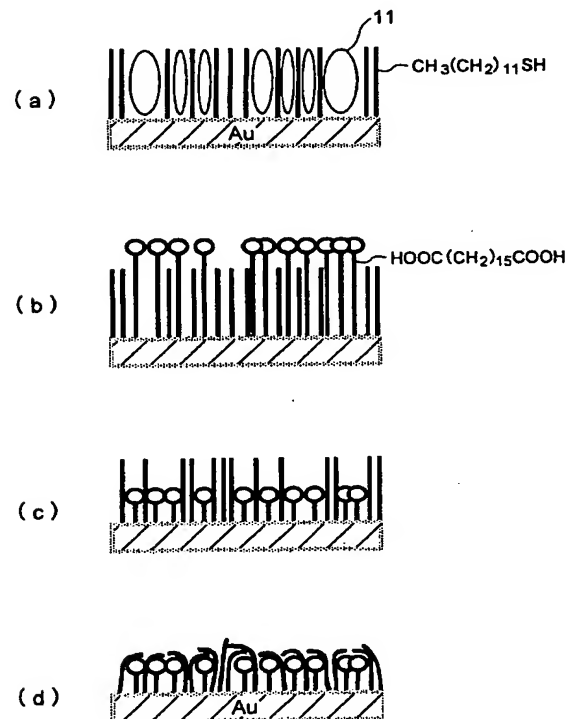
22

- 3 判子  
4 分子インク  
5 基板  
6 微細パターン（疎水性分子層）  
7 微細パターンの周囲の化学修飾された基板領域（親水性分子層）

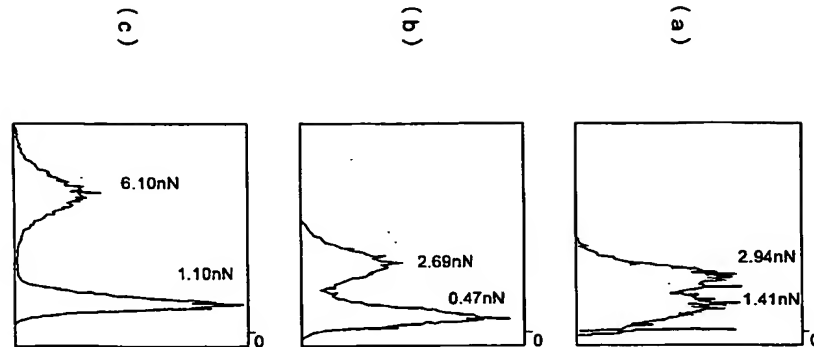
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年3月27日（2002.3.27）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

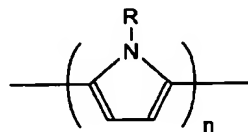
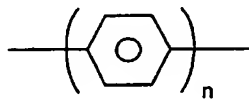
【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項9】 親水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$ （下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分）-  $(CH_2)_m-Y$ （前記式中  $m, n \geq 0$ ）で表される構造式を有し、その一方の端に位置する  $X$  は親水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することを特徴とする請求項1に記載の微細パターン複製物の作製方法。

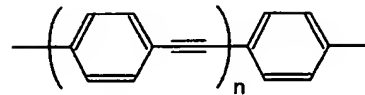
## 【化8】



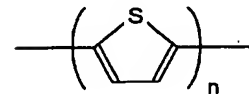
R: H 又は  $CH_3(CH_2)_n$

## 【化13】

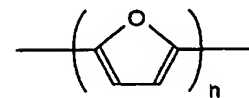
## 【化9】



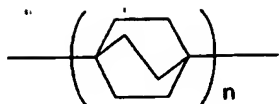
## 【化10】



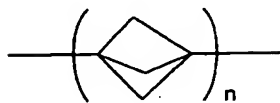
## 【化11】



## 【化12】



【化 1 4】



## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

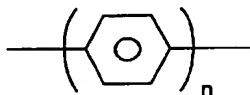
【補正対象項目名】請求項 25

【補正方法】変更

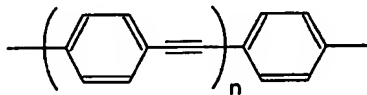
【補正内容】

【請求項 25】 分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-(CH_2)_m-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は親水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の製造方法。

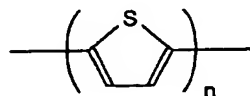
【化 1 5】



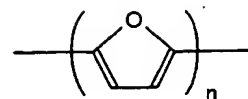
【化 1 6】



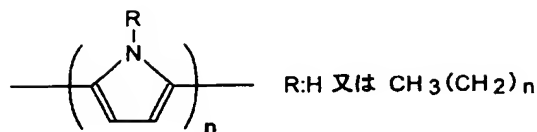
【化 1 7】



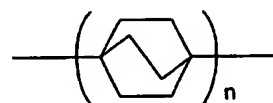
【化 1 8】



【化 1 9】

R: H 又は  $CH_3(CH_2)_n$ 

【化 2 0】



【化 2 1】



## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

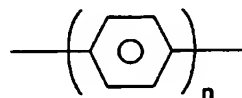
【補正対象項目名】請求項 28

【補正方法】変更

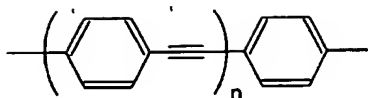
【補正内容】

【請求項 28】 疎水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $X-(CH_2)_n-$  (下記の構造部分の何れかであらわされる構造部分)  $-(CH_2)_m-Y$  (前記式中  $m, n \geq 0$ ) で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $X$  は疎水基であり、もう一方の端に位置する  $Y$  は基板と結合できる  $-SH, -COOH, -SO_3H, -PO_3H, -PO_3H_2, -COCl, -SO_2Cl, -PO_2Cl, -PO_2Cl_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することを特徴とする請求項 20 に記載の微細パターン複製物の製造方法。

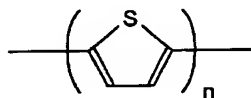
【化 2 2】



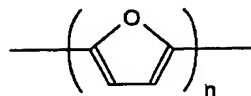
【化 2 3】



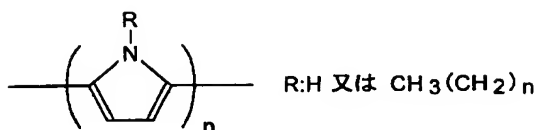
【化 2 4】



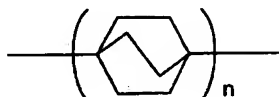
【化 2 5】



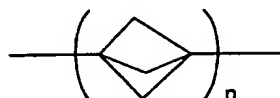
【化 2 6】



【化 2 7】



【化 2 8】



【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】一方、微細パターンの複製方法として従来より行われているフォトリソグラフィは、1枚毎に数工程を踏んで所望パターンの基板を複製する関係上、大量の複製品を短時間に製造するという面では限界があった。また、フォトリソグラフィでは、露光、現像、エッチング等の複雑な工程を行うことから、細胞、DNA、酵素等の、耐熱性、機械耐性に弱い材料を扱うには適していなかった。また、印刷法は大量の複製物の耐性を可能とするが、これまでは数百 $\mu\text{m}$ 程度のパターンの複製が限界であり、微細パターンの複製には向いてい

なかった。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】請求項20に記載の発明において、分子インクとして下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-$ （下記の構造部分の何れかで表される構造部分）  $-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}$ （前記式中  $m, n \geq 0$ ）で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $\text{X}$  は親水基であり、もう一方の端に位置する  $\text{Y}$  は基板と結合できる  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}_2$  等の基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させたインクを使用することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】請求項20に記載の発明において、疎水性分子溶液として下記の構造式の何れかで表される部分を有する  $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-$ （下記の構造部分の何れかで表される構造部分）  $-(\text{CH}_2)_m-\text{Y}$ （前記式中  $m, n \geq 0$ ）で表される鎖状構造部分を有し、その一方の端に位置する  $\text{X}$  は疎水基であり、もう一方の端に位置する  $\text{Y}$  は基板と結合できる  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{PO}_2\text{Cl}_2$  等の基である基である分子をエタノール、トルエン、塩化メチレン等の有機溶媒中に分散させた溶液を使用することができる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】次いで、図1(d)に示すように、疎水性分子を分散させてなる分子インクを判子3に付着させ、その判子3を用いてガラス板等の表面に金をコートしてなる基板5の上に疎水性分子からなる微細パターン6を形成する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】図4は化学修飾されたAFM（原子間力顕微鏡）チップ（金コートしたAFMチップの表面に1m



M<sub>2</sub>1 - イコサチオールで化学修飾したもの)を用いて化学力顕微鏡によりAFMチップと微細パターンを有するサンプルとの間の付着力を水中で測定した結果のヒストグラムを示し横軸は付着力を示し縦軸は度数を示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】(実施例) 先ず、石英板の表面にスパッタリングでクロムの薄膜を形成し、その石英板に被着したクロム薄膜の上に厚さ4000Åのレジストパターンを形成し、表面に段差のある判を作製した。そしてこの版

のレジストパターンを設けた面にPDMS樹脂をスピンコート或いは注型成形し、65℃で4時間加熱処理を行った後、硬化したPDMS樹脂から版を引き剥がして判子を作った。次いでその判子に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{SH}$ のエタノール溶液からなる分子インクをコンタクトインキング法で付着させた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正内容】

【0089】図5は前記複製物を化学力顕微鏡で観察した像を示す。同図においてAとBはそれぞれ疎水性領域と親水性領域を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 奥井 博貴  
兵庫県西宮市鷲林寺南町2-37  
(72)発明者 藤井 慎太郎  
神奈川県大和市中央林間2-10-16J ア  
ピタシオン206号

(72)発明者 栗原 正彰  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
Fターム(参考) 2H084 DD01 DD14